

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

7c 8-8 2 ②

① 日本国 許序 (JP) ② 特許出願公開
③ 公開特許公報 (A) 昭60-107815

④ Int.Cl.
H 01 F 41/18
C 23 C 14/34

識別記号 域内整理番号
7354-5E
7537-4K

⑤ 公開 昭和60年(1985)6月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑥ 発明の名称 磁性薄膜の製造方法

⑦ 特 願 昭58-216750
⑧ 出 願 昭58(1983)11月17日

⑨ 発明者 五味 学 市川市菅野6-10-3
⑩ 発明者 阿部 正紀 東京都大田区西横町9-6-705
⑪ 出願人 日本板硝子株式会社 大阪市東区道修町4丁目8番地
⑫ 代理人 弁理士 土屋 勝 外2名

明細書

1. 発明の名称

磁性薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

少なくともBi原子、Fe原子及び希土類原子を含む酸化物から成るターゲットをスパッタし、このスパッタにより前記ターゲット上から離脱した前記酸化物の構成原子を350～700℃に加熱されたGGG基板上に被着することによって、このGGG基板上に高密度Bi置換鉄ガーネット単結晶薄膜をエビクキシャル成長させることを特徴とする磁性薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、磁性薄膜の製造方法。より詳細には先燃磁気記録材料として用いて好適なBi置換鉄ガーネット単結晶薄膜の製造方法に関する。

近年、この種のBi置換鉄ガーネットとして、希土類鉄ガーネット $R_x(Fe,M)_yO_z$ (R: 希土類元素、M: Al³⁺, Ga³⁺, Sc³⁺, Ti⁴⁺, (Co²⁺+Tl⁴⁺) 等) のRの一部をBiで置換した鉄ガーネ

ット $R_{1-x}Bi_x(Fe,M)_yO_z$ が注目されている。このBi置換希土類鉄ガーネットは、Rの一部をBiで置換することにより、吸収係数αをあまり大きくすることなくファラデー回転角θ_fを大きくすることができるという性質を有し、先燃磁気記録材料として一層に優れたものである。このような性質を有するBi置換希土類鉄ガーネットの先燃磁気記録材料としての性能を高めるためには、Bi置換量xを大きくしてファラデー回転角θ_fを大きくすればよい。従来、統結体について、Biの固溶限界は希土類鉄ガーネットの結晶構造の十二面体位置の50%であることが知られており、Bi置換量xの大きな単結晶薄膜を得ることが試みられてきた。しかし、Bi置換希土類鉄ガーネットの単結晶薄膜の成長に通常用いられている方法では、Bi置換量xが十分大きい単結晶薄膜、つまり上記固溶限界程度までBiが置換された単結晶薄膜は次に述べる理由により実際には実現困難であった。

即ち、上述のBi置換希土類鉄ガーネット薄膜

特開明60-107815(2)

は、通常液相エピタキシャル法(LPB法)によって製造されるが、このLPB法においては、800°C程度高温で薄膜の成長を行う必要がある。ところが、Biの蒸気圧は800°Cにおいては1Torr程度と極めて高いので、薄膜の成長中にBiが選択的に蒸発してしまうという欠点がある。このため、薄膜にBiを高濃度に含ませてBi置換量xが大きいBi置換希土類鉄ガーネット薄膜を製造することは難しい。なおLPB法により現在までに得られているBi置換量xは、十二面体位置の高々20%程度であると推定されている。

本発明は、上述の問題にかんがみ、Bi置換量xが大きく、このためファラデー回転角θが極めて大きいと共に保磁力Hcが十分に大きく、また吸収係数αが十分小さいBi置換希土類鉄ガーネット薄膜等の磁性薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

即ち、本発明に係る磁性薄膜の製造方法は、少なくともBi原子、Fe原子及び希土類原子を含む酸化物から成るターゲットをスパッタし、このス

パックにより前記ターゲットから離脱した前記酸化物の構成原子を350~700°Cに加熱されだGGG基板上に被覆することによって、このGGG基板上に高速度Bi置換希土類鉄ガーネット單結晶薄膜をエピタキシャル成長させている。このようにすることによって、Bi置換量xが大きく、このためファラデー回転角θが極めて大きいと共に保磁力Hcが十分に大きく、また吸収係数αが十分小さい磁性薄膜を得ることができる。

なお上記GGG基板の好ましい加熱温度範囲は350~700°Cであるが、このように限定される理由は350°C以下では薄膜が非晶質となって單結晶薄膜が得られず、700°C以上ではBiの蒸気圧が高くなるために本発明の目的とするBi置換量xの大さな薄膜を得ることができないためである。

以下本発明に係る磁性薄膜の製造方法を(Y,Bi)_x(Fe,Al)_{1-x}で表されるBi置換希土類鉄ガーネットの薄膜の製造に適用した一実施例につき図面を参照しながら説明する。なおこの(Y,Bi)_x

(Fe,Al)_{1-x}は、イットリウム鉄ガーネットY₂Fe₁₄O₁₁(YIG)において、Yの一部をBiで置換すると共にFeの一部をAlで置換したものであり、前者は吸収係数αをあまり増大することなくファラデー回転角θを高め、後者は吸収係数αを減少させると共に飽和磁化を小さくして垂直磁化膜を得られやすくし、またキュリー温度も下げる事が知られている。

なお本実施例においては、鉄ガーネット薄膜を成長させるべき基板としてCd、Ga₂O₃の(111)単結晶基板(以下GGG基板と称する)を用い、またスパッタすべきターゲットとしては、組成式Bi_{1-x}Y_x·Fe_{2-x}Al_{1+x}O₄で表される多結晶状の鉄ガーネットの円盤状の焼結体を用いている。

第1図に示すように、高周波(RF)スパッタリング装置のステンレス製の電極板(試料台)(1)の上に上記GGG基板(2)を被覆すると共に、電極板(3)に上記ターゲット(4)を取り付ける。なお上記電極板(1)を加熱するためのヒーター(5)が

設けられているので、上記GGG基板(2)も上記電極板(1)を介して上記ヒーター(5)によって所定温度に加熱される。

次にスパッタリング装置内を所定の真空中に排気した後、このスパッタリング装置内にArとO₂との混合ガス(Ar:O₂=9:1)を7Pa程度まで導入する。真空中が安定した状態で、電極板(1)と電極板(3)との間に所定の高周波電圧を印加してグロー放電を開始させる。この放電で生じたAr⁺イオンはターゲット(4)の表面をスパッタし、このスパッタにより上記ターゲット(4)からBi、Y、Fe、Al、O等の原子が離脱する。これらの離脱した原子は、所定温度に加熱された上記GGG基板(2)上に接着し、このGGG基板(2)上に(Y,Bi)_x(Fe,Al)_{1-x}の単結晶薄膜(以下薄膜と称する)(6)がエピタキシャル成長する。なおスパッタに用いる電力を110Wとし、またスパッタ時間を5時間とした場合、得られた薄膜(6)の厚さは1.5μmであった。

次に上記薄膜(6)をこの薄膜(6)が被覆した上

記 GGC 基板(2)と共に所定条件でアニールして膜中の歪みを除去する。なお上述のようにして得られた薄膜(6)が単結晶であることは、X線回折によって確認された。

上述の実施例により製造された薄膜(6)は、光学顕微鏡による観察の結果、唐草模様状の結晶構造を有し、極めて良好な磁性薄膜であることが明らかにされ、また第2図～第7C図に示すような優れた特性を有することが測定によって明らかにされた。以下順を追ってこれらの測定結果について述べる。なお第2図、第5図～第7C図において、ファラデー回転角 θ_f 、測定用の光源としては、He-N₂レーザー（波長6328Å）を用いた。また測定は、上記薄膜(6)に光を透過させて行った。なお第5図のキュリー点の測定は、薄膜(6)上にI₁膜を形成して成るGGC基板(2)の三層構造の試料について行った。

第2図は420℃、470℃、490℃、510℃、550℃、620℃の各基板温度で製造した薄膜(6)（各々の試料に1～6の番号を付す）の

ファラデー回転角 θ_f 及び保磁力H_cを示したグラフであるが、この図に示すように、GGC基板(2)の温度が420～620℃の場合に製造された薄膜(6)のファラデー回転角 θ_f は、アニール後の値で1～2.75度であった。なおアニールは空気中で行い、試料1、2については540℃、5時間、試料3～6については740℃、5時間とした。このように、本実施例により製造された薄膜(6)のファラデー回転角 θ_f の値は既述のLPE法により製造された磁性薄膜のファラデー回転角 θ_f が例えば0.5度程度であるのに比べて極めて大きい。

またX線による薄膜(6)の結晶格子定数の測定結果より、本実施例の薄膜(6)には固溶限界（十二面体位置の50%）までBiが固溶していることが判明し、Biの大量置換により大きなファラデー回転角が得られていることが明らかとなった。

また本実施例の薄膜(6)の保磁力H_cは、第2図に示すように140～3500Gと十分に大きな値であった。

なお第2図には、アニール後の薄膜(6)のファラデー回転角 θ_f および保磁力H_cのデータの他に、参考データとしてスパッタ直後の薄膜(6)のファラデー回転角 θ_f 及び保磁力H_cの値も示してある。なお図中の試料6（基板温度620℃）の膜厚は2.0μm（スパッタ時間は7時間）であり、それ以外の5つの試料（基板温度420～550℃）の膜厚は1.5μmである。

第3図に、試料5（基板温度550℃）のファラデー回転角 θ_f の波長依存性を示す。この図に示すように、試料5の波長0.4～0.7μmの光に対するファラデー回転角 θ_f は、アニール後の値で1～10度であり、特に0.5μm付近においてファラデー回転角 θ_f が著しく大きくなっていることがわかる。なお第3図においても、スパッタ直後の薄膜(6)についての測定結果を参考データとして併せて示した。

次に前記試料5について薄膜(6)の吸収係数αの光の波長に対する依存性を第4図に示す。この図より試料5の吸収係数αは波長0.55μm以上の

可視光に対して十分小さく、この波長領域の光に対しては殆ど透明であること、及び0.5μm付近に吸収端が存在することがわかる。

第5図に前記試料5のファラデー回転角 θ_f の温度依存性のデータを示す。この図より試料5のファラデー回転角 θ_f は、室温から170℃付近まで、温度 T の増加と共に單調に減少することがわかる。そしてこの第5図からキュリー温度T_Cが164℃であることもわかる。なおT=160～200℃においてファラデー回転角 θ_f がながらに変化しているのは、薄膜(6)の内部の残留歪やFe, Bi原子の無秩序配列等に起因する。

第6図に試料4（基板温度510℃）のファラデー回転角 θ_f の膜面に垂直な方向の磁界Hに対するヒステリシス特性を測定した結果を示す。この図に示すように、ヒステリシス特性はアニール前後で変化し、またアニールによりファラデー回転角 θ_f が増加していることがわかる。

次に第7A図～第7C図は、試料5の中央部（膜厚1.5μm）と試料周辺の膜厚の低下部分

(膜厚1.2 μm及び0.9 μm)の3種の異なる膜厚、即ち膜厚1.5, 1.2, 0.9 μmのアニール後の薄膜(6)についてそれぞれのヒステリシス特性を測定した結果であり、これらの図から膜厚が小さい程ループの拘形性が良くなり、特に膜厚が1 μm以下の場合には磁気記録材料として極めて好ましいヒステリシス特性を示すことがわかる。

以上の種々の測定データから明らかのように、上述の実施例により製造された(Y,Bi), (Fe,Al), 0₁₂単結晶薄膜(6)はファラデー回転角θ_fが極めて大きいと共に保磁力H_cも十分大きく、また吸収係数αも十分小さく、光熱磁気記録材料として極めて好ましい性質を有している。

なお上述の実施例においては、スパッタすべきターゲットの材料として組成式 Bi_{1-x}Y_xFe_{2-x}Al_xで表される多結晶状の鉄ガーネットを用いたが、これに限定されるものではなく、例えば上述の組成式に含まれる元素をそれぞれ含む混合物であってもよい。より一般的には、(Bi_{1-x}Y_x), (Y, Al), (Fe_{2-x}Al_x), (Hf,

0₁₂)で表されるような少なくともBi原子、Fe原子及び土類原子を含む酸化物から成る材料を用いることができる。ここで、0 < x ≤ 3/2, 0 < y ≤ 3/2, 0 < z < 5/2, 0 ≤ u ≤ 5/2である。またRはY, Sm等の希土類元素であり、MはAl³⁺, Ga³⁺, Sc³⁺, Ti⁴⁺, (Co²⁺+Tl⁴⁺)等である。

以上述べたように、本発明に係る磁性薄膜の製造方法によれば、ファラデー回転角θ_fが極めて大きいと共に保磁力H_cも十分大きく、また吸収係数αも十分小さい磁性薄膜を製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る磁性薄膜の製造方法の一実施例を示す高周波スパッタリング装置の電極附近の構造を示す断面図、第2図は本発明に係る磁性薄膜の製造方法の一実施例により製造された(Y,Bi), (Fe,Al), 0₁₂単結晶薄膜のファラデー回転角θ_f及び保磁力H_cの基板温度依存性を示すグラフ、第3図は本発明に係る磁性薄膜の製造

方法の一実施例により製造された(Y,Bi), (Fe, Al), 0₁₂単結晶薄膜のファラデー回転角θ_fの光の波長依存性を示すグラフ、第4図は本発明に係る磁性薄膜の製造方法の一実施例により製造された(Y,Bi), (Fe,Al), 0₁₂単結晶薄膜の吸収係数αの波長依存性を示すグラフ、第5図は本発明に係る磁性薄膜の製造方法の一実施例により製造された(Y,Bi), (Fe,Al), 0₁₂単結晶薄膜のファラデー回転角θ_fの温度依存性を示すグラフ、第6図は本発明に係る磁性薄膜の製造方法の一実施例により製造された(Y,Bi), (Fe, Al), 0₁₂単結晶薄膜のヒステリシス特性を示すグラフ、第7A図～第7C図は本発明に係る磁性薄膜の製造方法の一実施例により製造された3つの異なる膜厚の(Y,Bi), (Fe, Al), 0₁₂単結晶薄膜のヒステリシス特性を示すグラフである。

なお図面に用いた符号において、

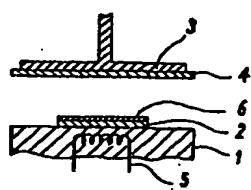
- (1) 電極板(試料台)
- (2) GGG基板
- (3) 電極板

- (4) ターゲット
- (5) ヒータ
- (6) (Y,Bi), (Fe,Al), 0₁₂単結晶薄膜

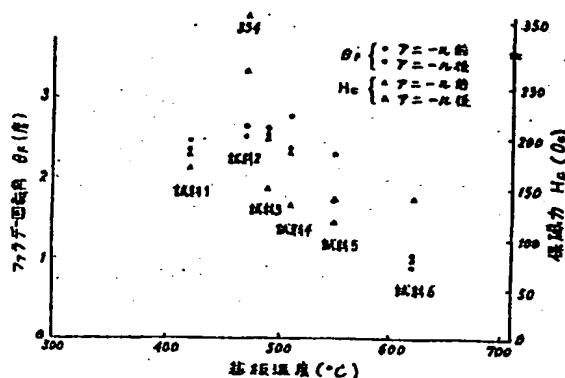
である。

代理 人	土屋 譲
"	常包 芳男
"	杉浦 俊貴

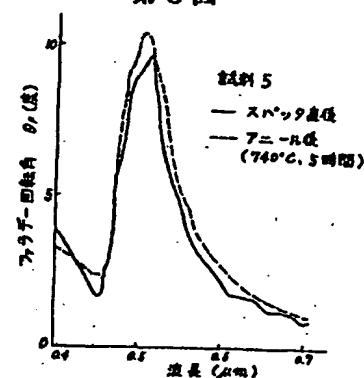
第1図



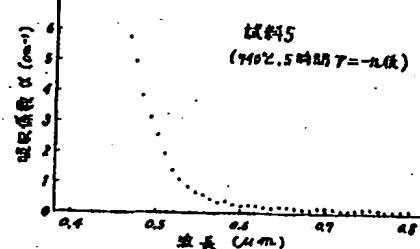
第2図



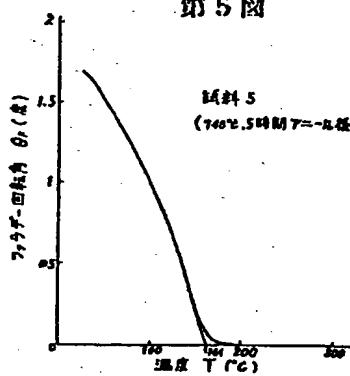
第3図



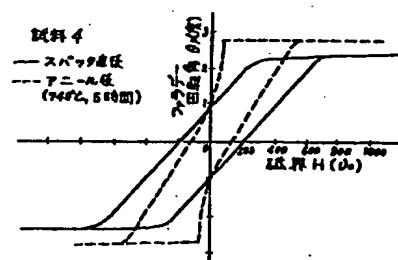
第4図



第5図



第6図



(自発) 手 続 补 正 書

昭和 59 年 8 月 17 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 58 年 特許第 216780 号

2. 発明の名称

磁性薄膜の製造方法

3. 补正をする者
事件との関係

特許出願人

大阪府大阪市東区道修町四丁目八番地
(400) 日本板硝子株式会社

4. 代理人

〒160
東京都新宿区西新宿109の18 本邦ケン
電話東京 (03) 326-51116, 0160

(6595) 斎藤士士 譲 2名

5. 补正命令の日付(実認日) 昭和 年 月 日

6. 补正により增加する発明の数

7. 补正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄、
図面の簡単な説明の欄及び図面

8. 补正の内容

特開昭60-107815(6)

- (1)、明細書第 7 頁 8 行目及び第 7 頁 11 行目のそれぞれの「第 7 C 図」を「第 8 図」と補正します。
(2)、同第 9 頁 9 ~ 17 行目の「第 8 図に示した。」を下記の通り補正します。

記

「第 8 図に試料 5 (基板温度 550°C) のフラーダー回転角 θ_p の波長依存性を、また第 8 図に試料 3 (基板温度 490°C) のフラーダー回転角 θ_p の波長依存性を示す。これらの図に示すように、波長 0.4 ~ 0.7 μm の光に対するフラーダー回転角 θ_p はアニュール後の値で、試料 5 で 1 ~ 10 度、試料 3 で 1 ~ 20 度であり極めて大きい。また両試料とも、特に 0.5 μm 附近においてフラーダー回転角 θ_p が著しく大きくなっていることがわかる。なお第 8 図においては、スペクタ直後の薄膜(6)についての測定結果を参考データとして併せて示した。」

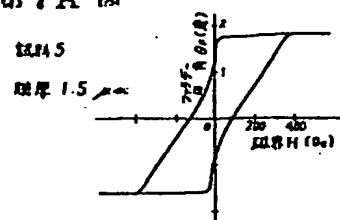
- (3)、同第 13 頁下から 5 行の「グラフである。」を下記の通り補正します。

記

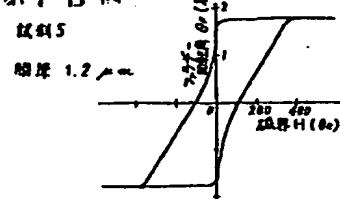
「グラフ、第 8 図は本発明に係る磁性薄膜の製造方法の一実施例により製造された (Y,B1), (Fe,Al) 2O 9 単結晶薄膜のフラーダー回転角 θ_p の光の波長依存性を示す第 3 図と同様なグラフである。」
(4)、第 7 A 図 ~ 第 7 C 図を別紙の通り補正します。
(5)、第 8 図を追加します。

- 以 上 -

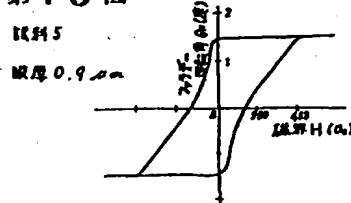
第7A図



第7B図



第7C図



第8図

